

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-220691

(43)Date of publication of application : 14.08.2001

(51)Int.Cl. C23C 28/02
C23C 18/40
C23C 18/48
C25D 5/56
H01B 5/00

(21)Application number : 2000-026392

(71)Applicant : OKUNO CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 03.02.2000

(72)Inventor : YOSHIKAWA SHUICHI
SATO KAZUYA

(54) ELECTRICALLY CONDUCTIVE FINE PARTICLE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide electrically conductive fine particles suitable for use in a method for joining the electrode parts of a semiconductor element and a substrate via electrically conductive fine particles, capable of conductive joining having high reliability and moreover small in adverse effects to the environment.

SOLUTION: In this electrically conductive fine particles, resin fine particles are used as a base material, and a tin series alloy plated film of at least one kind selected from tin-silver alloy plating, tin-bismuth alloy plating, tin-copper alloy plating and tin-zinc alloy plating is deposited on the outermost layer.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2001-220691
(P2001-220691A)

(43) 公開日 平成13年8月14日 (2001.8.14)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコ-ト* (参考)
C 2 3 C 28/02		C 2 3 C 28/02	4 K 0 2 2
18/40		18/40	4 K 0 2 4
18/48		18/48	4 K 0 4 4
C 2 5 D 5/56		C 2 5 D 5/56	A 5 G 3 0 7
H 0 1 B 5/00		H 0 1 B 5/00	C
審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 9 頁)			
(21) 出願番号	特願2000-26392(P2000-26392)	(71) 出願人	591021028 奥野製薬工業株式会社 大阪府大阪市中央区道修町4丁目7番10号
(22) 出願日	平成12年2月3日 (2000.2.3)	(72) 発明者	吉川 修一 大阪府大阪市鶴見区放出東1丁目10番25号 奥野製薬工業株式会社第1工場内
		(72) 発明者	佐藤 一也 大阪府大阪市鶴見区放出東1丁目10番25号 奥野製薬工業株式会社第1工場内
		(74) 代理人	100065215 弁理士 三枝 英二 (外8名)
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 導電性微粒子

(57) 【要約】

【課題】 導電性微粒子を介して半導体素子や基板の電極部を接合する方法における使用に適した導電性微粒子であって、高い信頼性を有する導電接合が可能であり、しかも環境に対する悪影響が少ない導電性微粒子を提供する。

【解決手段】 樹脂微粒子を基材とし、錫-銀合金めっき、錫-ビスマス合金めっき、錫-銅合金めっき及び錫-亜鉛合金めっきから選ばれた少なくとも一種の錫系合金めっき皮膜を最外層に形成してなる導電性微粒子。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】樹脂微粒子を基材とし、錫－銀合金めっき、錫－ビスマス合金めっき、錫－銅合金めっき及び錫－亜鉛合金めっきから選ばれた少なくとも一種の錫系合金めっき皮膜を最外層に形成してなる導電性微粒子。

【請求項 2】樹脂微粒子と錫系合金めっき皮膜との間に、下地めっき皮膜として、銅めっき皮膜及びニッケルめっき皮膜から選ばれた少なくとも一種のめっき皮膜を形成してなる請求項 1 に記載の導電性微粒子。

【請求項 3】下地めっき皮膜が、下記 (i) 又は (ii) の導電性皮膜上に、電気めっき法によって形成された銅めっき皮膜である請求項 2 に記載の導電性微粒子：

(i) 樹脂微粒子をパラジウム化合物、第一錫化合物及び銅化合物を含有する酸性ヒドロゾル溶液に接触させ、その後、アルカリ水溶液に接触させることによって形成された導電性皮膜、(ii) 貴金属化合物及び第一錫化合物を含有するコロイド溶液を用いて樹脂微粒子に無電解めっき用触媒を付与した後、該樹脂微粒子を、銅化合物、還元性を有する糖類、錯化剤及びアルカリ金属水酸化物を含有する無電解銅めっき液に接触させることによって形成された導電性皮膜。

【請求項 4】半導体素子と電極を有する基板との接合部分、又は 2 枚以上の電極を有する基板の接合部分が、請求項 1～3 のいずれかに記載された導電性微粒子を介して接合されていることを特徴とする配線基板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、半導体の素子、電極基板等を、導電性微粒子を介して導電性を維持しつつ接合する方法における使用に適した導電性微粒子、及び該導電性微粒子を用いて接合された配線基板に関する。

【0002】

【従来の技術】電子機器を製造する際に集積回路等の半導体チップと電極を有する基板とを接合する方法として、ボールグリッドアレイを用いる実装方法、フリップチップボンディング法等の導電性微粒子を介して導電性を維持しつつ接合する方法、即ち導電接合方法が知られている。これらの方法では、導電性微粒子としてハンダ粒子が広く使用されているが、ハンダ粒子を用いると、加熱熔融させて接合する際に接合部のハンダが拉がり易く、隣接する電極をショートさせやすいという欠点がある。

【0003】近年、この問題を解決するために、樹脂微粒子を芯材とし、その表面にめっき層を形成した導電性微粒子を用いて導電接合を行うことが提案されている。例えば、特開平 9-306231 号公報には、樹脂からなる基材微粒子の表面にニッケルめっき層を有する導電性微粒子、及び該導電性微粒子の表面に更にハンダめっき層を有する導電性微粒子が開示され、更に、これらの導電性微粒子を介して導電接合された基板が記載さ

れている。更に、特開平 9-306232 号公報には、樹脂からなる基材微粒子の表面にハンダ濡れ性を有する金属めっき層を有する導電性微粒子、及び該導電性微粒子を介して導電接合された基板が開示され、ハンダ濡れ性を有する金属として銅、金、ニッケル、錫、高融点ハンダなどが記載されている。

【0004】しかしながら、これらの樹脂微粒子を基材とする導電性微粒子の中で、ハンダめっき層を有するものは、めっき金属として錫－鉛合金を使用するため、有害な鉛により環境に対して悪影響が強く、鉛の規制に対して対応できないという問題がある。また、樹脂微粒子の表面に金めっき等の貴金属めっき皮膜を形成した場合には、導電性微粒子が高価になりすぎるという問題があり、ニッケルめっき層、銅めっき層等を形成した場合には、耐酸化性が不足するため接合の信頼性が低いという欠点がある。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の主な目的は、ボールグリッドアレイの実装方法、フリップチップボンディング法等の導電性微粒子を介して半導体素子や基板の電極部を接合する方法における使用に適した導電性微粒子であって、高い信頼性を有する導電接合が可能であり、しかも環境に対する悪影響が少ない導電性微粒子を提供することである。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上記した如き目的を達成すべく鋭意研究を重ねた結果、樹脂微粒子を基材とし、この表面に特定の錫系合金めっき皮膜を形成した導電性微粒子は、ボールグリッドアレイの実装方法、フリップチップボンディング法等の導電性微粒子を介して半導体素子や基板の電極部を接合する方法における導電性微粒子として用いる場合に、高い信頼性を有する導電接合が可能であり、しかも、安価であって、環境に対する悪影響も少ないことを見出し、ここに本発明を完成するに至った。

【0007】即ち、下記の導電性微粒子、及び配線基板を提供するものである。

1. 樹脂微粒子を基材とし、錫－銀合金めっき、錫－ビスマス合金めっき、錫－銅合金めっき及び錫－亜鉛合金めっきから選ばれた少なくとも一種の錫系合金めっき皮膜を最外層に形成してなる導電性微粒子。

2. 樹脂微粒子と錫系合金めっき皮膜との間に、下地めっき皮膜として、銅めっき皮膜及びニッケルめっき皮膜から選ばれた少なくとも一種のめっき皮膜を形成してなる上記項 1 に記載の導電性微粒子。

3. 下地めっき皮膜が、下記 (i) 又は (ii) の導電性皮膜上に、電気めっき法によって形成された銅めっき皮膜である上記項 2 に記載の導電性微粒子：

(i) 樹脂微粒子をパラジウム化合物、第一錫化合物及び銅化合物を含有する酸性ヒドロゾル溶液に接触させ、

その後、アルカリ水溶液に接触させることによって形成された導電性皮膜、(ii) 貴金属化合物及び第一錫化合物を含有するコロイド溶液を用いて樹脂微粒子に無電解めっき用触媒を付与した後、該樹脂微粒子を、銅化合物、還元性を有する糖類、錯化剤及びアルカリ金属水酸化物を含有する無電解銅めっき液に接触させることによって形成された導電性皮膜。

4. 半導体素子と電極を有する基板との接合部分、又は2枚以上の電極を有する基板の接合部分が、上記項1～3のいずれかに記載された導電性微粒子を介して接合されていることを特徴とする配線基板。

【0008】

【発明の実施の形態】本発明の導電性微粒子は、樹脂微粒子を基材とし、最外層に、錫-銀合金めっき、錫-ビスマス合金めっき、錫-銅合金めっき及び錫-亜鉛合金めっきから選ばれた少なくとも一種の錫系合金めっき皮膜を形成したものである。

【0009】基材とする樹脂の種類については、特に限定はされず、導電接合用の導電性微粒子として用いる際に、接合特性を損なわないものであれば、特に限定無く使用できる。この様な樹脂の具体例としては、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、アミノ樹脂、フェノール樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、ポリイミド樹脂、ウレタン樹脂、エポキシ樹脂等の架橋型又は非架橋型合成樹脂；有機-無機ハイブリッド重合体等を挙げることができる。樹脂微粒子の平均粒径は、接合信頼性を維持するためには、 $1\mu\text{m} \sim 3\text{mm}$ 程度が適当である。

【0010】本発明では、目的とする導電性微粒子の粒径、弾性等の各種特性に応じて、これらの樹脂微粒子から、適度な粒径、架橋度等を有するものを選択して用い

【0011】導電性微粒子の最外層に形成するめっき皮膜としては、錫-銀合金めっき、錫-ビスマス合金めっき、錫-銅合金めっき及び錫-亜鉛合金めっきから選ばれた少なくとも一種の錫系合金めっき皮膜を形成する。これらの特定の錫系合金めっき皮膜を形成した導電性微粒子は、表面の錫系合金めっき皮膜のハンダ濡れ性が良好であり、フリップチップボンディング法、ボールグリッドアレイを用いる接合方法等の導電性微粒子を介して接合する方法における導電性粒子として用いた場合に、良好な導電性を有し、接合強度の劣化の少ない、高い信頼性を有する接合が可能となる。しかも、上記した錫合金めっきは、いずれも有害な鉛を含まないために、環境に対する悪影響が非常に少なく、比較的安価であり、更に、ハンダ粒子を用いる場合と比べて、隣接する電極をショートさせる可能性が非常に低いものである。特に、コストとめっき液の管理の容易性からは、錫-銅合金めっきが好ましい。

【0012】上記した各錫系合金めっきについて、好ましい組成範囲は、次の通りである。

【0013】

錫-銅合金めっき：合金めっき皮膜中のCu量0.5～5重量%、

錫-銀合金めっき：合金めっき皮膜中のAg量0.5～5重量%、

錫-ビスマス合金めっき：合金めっき皮膜中のBi量1～20重量%、

錫-亜鉛合金めっき：合金めっき皮膜中のZn量1～20重量%

10 上記した錫系合金めっき皮膜の形成方法については、目的とする合金めっき皮膜を形成できる方法であれば特に限定はなく、通常使用される方法として、無機酸、有機酸等の酸成分、金属塩、錯化剤等を含有する電気めっき液を用いて電気めっき法によって合金めっき皮膜を形成する方法、次亜リン酸等の還元剤を含有する自己触媒型の無電解めっき液を用いて無電解めっき法によって合金めっき皮膜を形成する方法、置換反応を利用する置換型めっき液を用いて置換法により合金めっき皮膜を形成する方法、蒸着法等の乾式めっき法により合金めっき皮膜を形成する方法、異種の単独金属めっき皮膜を2層以上積層し、加熱処理を行う拡散法により合金めっき皮膜を形成する方法等を適用でき、これらの方法を適時2種類以上組み合わせることもできる。

【0014】錫系合金めっき皮膜の膜厚は、 $0.5 \sim 300\mu\text{m}$ 程度とすることが好ましく、 $1 \sim 50\mu\text{m}$ 程度とすることがより好ましい。錫系合金めっき皮膜の膜厚が薄すぎる場合には、接合強度が不足しやすく、一方、膜厚が厚すぎると、樹脂微粒子の持つ弾性が損なわれて接合特性が低下しやすくなる。

30 【0015】錫系合金めっき皮膜は、本発明の導電性微粒子の最外層に存在すれば良く、基材とする樹脂微粒子の表面に直接形成しても良く、或いは、樹脂微粒子と該錫系合金めっき皮膜との間に、下地めっき皮膜として他のめっき皮膜を形成しても良い。下地めっき皮膜を形成する場合には、樹脂微粒子と錫系合金めっきとの膨張係数の違いを緩和することが可能となり、最外層の錫系合金めっき皮膜のクラック発生を抑制し、より高い接合信頼性を維持することが可能となる。下地めっき皮膜としては、銅めっき皮膜、ニッケルめっき皮膜等を例示でき、これらのめっき皮膜を二層以上形成することもできる。特に、得られる導電性微粒子の弾性、電気特性等を考慮した場合には、下地めっき皮膜として銅めっき皮膜を形成することが好ましい。これらのめっき皮膜の形成方法については、特に限定はなく、硫酸銅めっき液、ピロリン酸銅めっき液、ニッケルめっき液（ワット浴）等を用いる電気めっき法、次亜リン酸塩、ホルマリン等の還元剤を配合した無電解めっき液を用いる無電解めっき法、蒸着法等を単独又は適宜組み合わせる適用できる。

50 【0016】下地めっき皮膜の膜厚についても特に限定ではないが、 $0.01\mu\text{m} \sim 100\mu\text{m}$ 程度とするこ

とが好ましく、 $0.5\mu\text{m}\sim 50\mu\text{m}$ 程度とすることがより好ましい。下地めっき皮膜の膜厚が薄すぎる場合には、接合信頼性を向上させる効果が少なく、一方、下地めっき皮膜の膜厚が厚すぎると、樹脂微粒子の持つ弾性が損なわれて接合強度が低下するので好ましくない。

【0017】特に、本発明の導電性微粒子を製造する方法としては、生産性とコストを考慮した場合には、樹脂微粒子表面に導電性皮膜等を形成して樹脂微粒子表面を導体化した後、必要に応じて電気めっき法によって下地めっき皮膜を形成し、その後、電気めっき法によって錫系合金めっき皮膜を形成する方法が好ましい。

【0018】樹脂微粒子表面に導電性皮膜を形成する方法としては、通常の前処理を行った後、一般に使用されている無電解めっき用のパラジウム触媒を樹脂表面に付与し、無電解ニッケルめっき、無電解銅めっき等によって $0.01\sim 1\mu\text{m}$ 程度の導電性皮膜を形成する方法を適用できるが、特に、国際公開WO98/33959号公報又は国際公開WO98/45505号公報に記載されている方法に従って導電性皮膜を形成する場合には、有害なホルマリンを含有する無電解銅めっき液や次亜リン酸塩、ホウ素化合物等を含有する無電解ニッケルめっき液を用いることなく、樹脂表面を導体化することが可能であり、作業を簡略化することができ、環境に対する悪影響も軽減できる。以下、これらの導電化方法について簡単に説明する。

【0019】国際公開WO98/33959号公報に記載されている方法では、基材とする樹脂微粒子を、パラジウム化合物、第一錫化合物及び銅化合物を含有する酸性ヒドロゾル溶液に接触させ、その後、アルカリ水溶液に接触させることによって、導電性皮膜を形成することができる。

【0020】この方法について具体的に説明すると、まず、必要に応じて、樹脂微粒子の表面を清浄化する。処理液としては、公知の脱脂剤を用いればよく、例えば、アルカリタイプの脱脂剤等を使用して、常法に従って脱脂処理等を行えばよい。

【0021】次いで、必要に応じて、被処理物の表面をエッチングする。この工程は、選択的に樹脂表面を溶解してアンカー効果を生じさせるものであり、この処理により、めっき皮膜の密着性、外観等を向上させることができる。エッチングは、常法に従って行えば良く、例えば、クロム酸と硫酸の混合溶液、水酸化アルカリ溶液等をエッチング液として用い、適度に加温した溶液中に被処理物を浸漬すればよい。次に、樹脂表面に残存するクロム酸等のエッチング液を除去するために洗浄を行う。この場合、希薄塩酸溶液や重亜硫酸ナトリウムなどの還元剤を含有する溶液を用いて洗浄処理を行なうことによって、樹脂表面に残存するクロム酸の除去が容易になる。

【0022】前処理を行った後、パラジウム化合物、第

一錫化合物及び銅化合物を含有する酸性ヒドロゾル溶液に被処理物である樹脂微粒子を接触させる。通常は、該酸性ヒドロゾル溶液に樹脂微粒子を浸漬すればよい。

尚、酸性ヒドロゾル溶液による処理に先立って、必要に応じて、プリディップ処理として、塩酸水溶液に浸漬することによって、該酸性ヒドロゾル溶液の安定性と形成される酸性ヒドロゾル膜の付着性を向上させることができる。この様な塩酸水溶液としては、例えば、35%塩酸を $150\sim 400\text{ml/l}$ 程度含有する水溶液を用いることができる。

【0023】該酸性ヒドロゾル溶液に配合するパラジウム化合物としては、例えば、塩化パラジウム、硫酸パラジウム、酢酸パラジウム等を用いることができ、これらを一種単独又は適宜混合して配合すればよい。パラジウム化合物の配合量は、パラジウム金属として $0.1\sim 1.0\text{g/l}$ 程度が好ましく、 $0.2\sim 0.5\text{g/l}$ 程度がより好ましい。パラジウム金属濃度が 0.1g/l を下回ると十分な導電性を付与できず、一方、 1.0g/l を上回る場合には、より導電性が向上することはないので不経済である。

【0024】第一錫化合物としては、塩化第一錫、硫酸第一錫等が好ましく、これらを一種単独又は適宜混合して配合すればよい。特に、塩化第一錫が好ましい。第一錫化合物は、パラジウム化合物に対して過剰量用いることが必要であり、錫金属として 5g/l 程度以上とし、 Sn/Pd の金属重量比が $50\sim 200$ 程度であることが好ましく、 $60\sim 120$ 程度であることがより好ましい。 Sn/Pd 重量比が 50 を下回る場合には、電気めっきの析出性が低下し、一方、 200 を上回るとザラ状のめっき皮膜が形成されて、外観が低下するので好ましくない。

【0025】銅化合物としては、低級脂肪酸モノカルボン酸銅、臭化銅等を用いることが好ましく、これらを一種単独又は適宜混合して用いることができる。特に、銅化合物については、溶解性が良好であること等から、2価の銅化合物を用いることが好ましい。また、低級脂肪酸モノカルボン酸銅のうちでは、ギ酸銅、酢酸銅等が好ましく、これらを用いることによって、安定なヒドロゾルが形成されて、均一なヒドロゾル膜として被処理物に付着させ易くなる。

【0026】銅化合物の配合量は、銅金属として $0.2\sim 3\text{g/l}$ 程度が好ましく、 $0.5\sim 2\text{g/l}$ 程度がより好ましい。銅金属量が 0.2g/l を下回ると均一な導電性膜が形成され難くなり、また 3g/l を上回るとヒドロゾル溶液が不安定で分解しやすくなるので好ましくない。

【0027】本発明で用いる酸性ヒドロゾル溶液は、上記3成分を必須成分とし、大過剰の第一錫化合物を含有するものである。

【0028】該酸性ヒドロゾル溶液は、過剰の塩酸を添

加して pH 1 以下に調整することが好ましく、この様に強酸性とすることによって、沈殿の発生が防止される。

【0029】該酸性ヒドロゾル溶液による処理工程では、通常、10～50℃程度、好ましくは、25～40℃程度のヒドロゾル溶液中に、樹脂微粒子を2～10分程度、好ましくは3～5分程度浸漬すればよい。

【0030】この処理により、樹脂微粒子の表面に均一なヒドロゾル膜を付着させることができる。

【0031】次いで、樹脂微粒子をアルカリ水溶液に接触させる。通常は、該アルカリ水溶液に樹脂微粒子を浸漬すればよい。この処理により、樹脂微粒子に均一に付着したヒドロゾル膜が、導電性を有する緻密なゲルとしてプラスチック表面に強固に固着する。

【0032】アルカリ水溶液は、通常、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム等のアルカリ金属水酸化物を一種単独又は適宜混合して配合することによって、調製することが好ましい。

【0033】アルカリ水溶液は、pH 12 以上とすることが好ましく、pH が 12 を下回ると、過剰に付着している酸化錫を十分に除去できず、形成される電気めっき皮膜の外観が低下し易いので不適当である。

【0034】更に、該アルカリ水溶液には、必要に応じて、錫の錯化剤、例えば酒石酸、クエン酸などのオキシカルボン酸、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミンなどのアルカノールアミン等を添加することができる。これらの錯化剤を添加することによって、可溶化した錫酸ナトリウムが加水分解されて不溶性の水酸化錫となること防止できる。錯化剤の配合量は、通常、2～40 g/l 程度とすることが好ましい。

【0035】更に、該アルカリ金属含有水溶液には、必要に応じて、2 価の銅化合物及びパラジウム化合物の少なくとも一種を配合することができる。これらの化合物を配合することによって、形成される導電性膜の抵抗値を下げるができる。2 価の銅化合物としては、例えば、硫酸銅、塩化第二銅、硝酸銅、酢酸銅、ギ酸銅等を用いることができる。パラジウム化合物としては、例えば、塩化パラジウム、硫酸パラジウム等を用いることができる。2 価の銅化合物及びパラジウム化合物の少なくとも一種の成分の配合量は、0.2～5 g/l 程度とすることが好ましい。

【0036】2 価の銅化合物及びパラジウム化合物の少なくとも一種の成分は、上記錯化剤と併用することが好ましく、この様に併用して用いることによって、銅又はパラジウムの不溶性の水酸化物の生成を抑制することができる。

【0037】更に、該アルカリ水溶液には、必要に応じて、ヒドラジン、水素化ホウ素ナトリウム、チオ硫酸ナトリウム、アスコルビン酸ナトリウム、バニリン、ショ糖等の還元剤を添加することもできる。これらの還元剤

を添加することによって、ヒドロゾル膜に含まれるパラジウム及び銅を速やかに金属化させることができる。その添加量は、微量でよく、通常、0.2～3 g/l 程度とすることが好ましい。

【0038】但し、錯化剤、ヒドラジン等は、環境保全の見地からは、配合しないことが好ましい。

【0039】アルカリ水溶液による処理工程では、通常、25～70℃程度、好ましくは45～60℃程度のアルカリ水溶液中に、被処理物を2分～10分程度、好ましくは、3分～5分程度浸漬すればよい。

【0040】この工程により、被処理物に付着したヒドロゾル膜が、導電性を有する緻密なゲルとして表面に強固に固着して導電性膜となり、この上に直接電気めっきを行うことが可能となる。

【0041】国際公開 WO 98/45505 号公報に記載されている方法によれば、貴金属化合物及び第一錫化合物を含有するコロイド溶液を用いて樹脂微粒子に無電解めっき用触媒を付与した後、該樹脂微粒子を、銅化合物、還元性を有する糖類、錯化剤及びアルカリ金属水酸化物を含有する無電解銅めっき液に接触させることによって、導電性皮膜を形成することができる。

【0042】この方法について具体的に説明すると、まず、必要に応じて、国際公開公報 WO 98/33959 号公報に記載されている方法と同様にして、被処理物である樹脂微粒子表面の清浄化とエッチング処理を行う。

【0043】次いで、無電解めっき用の触媒液として、貴金属化合物及び第一錫化合物を含有するコロイド溶液を用いて、被処理物に無電解めっき用触媒を付与する。触媒液として用いるコロイド溶液としては、無電解めっき用の触媒液として公知のものを使用できる。この様な公知の触媒液は、通常、無電解めっきに対する触媒能を有する化合物として知られている白金化合物、金化合物、パラジウム化合物、銀化合物等の貴金属化合物を含有するものである。この様な触媒液に配合される白金化合物の具体例としては塩化白金塩等、金化合物の具体例としては塩化金塩、亜硫酸金塩等、パラジウム化合物の具体例としては塩化パラジウム、硫酸パラジウム等、銀化合物の具体例としては硝酸銀、硫酸銀等を挙げることができる。貴金属化合物は、一種単独又は二種以上混合して用いることができる。本発明では、特に、貴金属化合物としてパラジウム化合物を含有する触媒液を用いることが好ましい。貴金属化合物の配合量については、特に限定的ではないが、通常、金属量として 100～500 mg/l 程度の範囲が好適である。

【0044】上記コロイド溶液に配合する第一錫化合物としては、塩化第一錫、硫酸第一錫等が好ましく、これらを一種単独又は適宜混合して配合することができる。特に、塩化第一錫が好ましい。第一錫化合物の配合量は、通常、錫金属として 10～50 g/l 程度で、貴金属量の 50～120 重量倍程度とすればよい。

【0045】上記コロイド溶液は、一般に、pH1程度以下の強酸性のコロイド溶液であり、常法に従って製造することができる。例えば、貴金属化合物と第一錫化合物を、それぞれ別個に酸溶液に溶解し、これらの溶液を混合してコロイド溶液とし、使用時に適度な濃度に調整して用いることができる。この際に用いる酸溶液としては、塩酸溶液、硫酸溶液、塩酸と硫酸の混酸、塩化ナトリウムを含有する塩酸、塩化ナトリウムを含有する硫酸、塩化ナトリウムを含有する塩酸と硫酸の混酸等が挙げられる。

【0046】上記コロイド溶液には、更に、必要に応じて、低級脂肪族モノカルボン酸銅、臭化銅等を配合してもよい。特に、銅化合物については、溶解性が良好であること等から、2価の銅化合物を用いることが好ましい。また、低級脂肪族モノカルボン酸銅のうちでは、ギ酸銅、酢酸銅等が好ましく、これらを用いることによって、安定なコロイド溶液が形成されて、均一なコロイド膜として被処理物に付着させ易くなる。銅化合物の配合量は、銅金属として0.2～3g/l程度が好ましく、0.5～2g/l程度がより好ましい。

【0047】特に、本発明では、触媒液として用いるコロイド溶液としては、パラジウム化合物をパラジウム金属量として150～300ppm程度含有し、第一錫化合物を錫金属量として10～22g/l程度含有する塩酸水溶液を用いることが好ましい。

【0048】コロイド溶液による処理方法としては、通常、10～50℃程度、好ましくは、25～45℃程度のコロイド溶液中に、被処理物を2～10分程度、好ましくは3～5分程度浸漬すればよい。この処理により、被処理物の表面に均一な触媒膜を付着させることができる。

【0049】次いで、触媒を付与した樹脂微粒子に、銅化合物、還元性を有する糖類、錯化剤及びアルカリ金属水酸化物を含有する無電解銅めっき液を用いて導電性を有する皮膜を形成する。

【0050】上記無電解銅めっき液では、銅化合物としては、硫酸銅、塩化銅、炭酸銅、酸化銅、水酸化銅等を使用できる。銅化合物の含有量は、銅金属量として0.1～5g/l程度、好ましくは0.8～1.2g/l程度とすればよい。銅金属量が0.1g/lを下回ると、無電解銅めっき皮膜の形成が不十分となり、次工程での電気めっきの析出が悪くなるので好ましくない。一方、銅金属量が5g/lを上回ると、銅濃度を上げた効果がなく、銅濃度に比例して必要な錯化剤量が増加し、経済的に不利であり、排水処理性も悪くなる。

【0051】上記無電解銅めっき液に配合する還元性のある糖類の具体例としては、ブドウ糖、グルコース、ソルビット、セルロース、ショ糖、マンニット、グルコノラクトン等を挙げることができる。糖類の含有量は3～50g/l程度とし、好ましくは10～20g/l程度

とする。糖類の含有量が3g/l未満では無電解銅めっき皮膜の形成が不十分であり、次工程での電気めっきの析出性が悪くなるので好ましくない。一方、50g/lを上回ると、無電解銅めっき液の安定性が低下すると共に、電気めっき皮膜の外観不良を発生し易くなるので好ましくない。

【0052】該無電解銅めっき液に配合する錯化剤としては、ヒダントイン類、有機カルボン酸類等を用いることができる。ヒダントイン類の具体例としては、ヒダントイン、1-メチルヒダントイン、1,3-ジメチルヒダントイン、5,5-ジメチルヒダントイン、アラントイン等を挙げることができ、有機カルボン酸類の具体例としては、クエン酸、酒石酸、コハク酸及びこれらの塩類等を挙げることができる。錯化剤は、一種単独又は二種以上混合して用いることができる。

【0053】錯化剤の配合量は、2～50g/l程度とし、好ましくは10～40g/l程度とする。配合量が2g/l未満では錯化力が不十分となって銅の溶解力が不足するので好ましくない。一方、50g/lを上回ると、銅の溶解性は向上するが、経済的に不利であり、排水処理性も悪くなるので好ましくない。

【0054】特に、上記無電解銅めっき液では、還元力の弱い糖類を還元剤として用いることにより、めっき液の安定性を低下させることなく、比較的弱い錯化力を有するヒダントイン類を錯化剤として用いることができる。この様な比較的弱い錯化力を有するヒダントイン類を錯化剤として配合しためっき液は、析出性が良好となり、又排水処理も容易となる。更に、このヒダントイン類は、前工程の触媒液から持ち込まれる錫塩に対しても弱い錯化力を示し、錫塩の持ち込みによる弊害を防止することができる。このため、錯化剤としては、ヒダントイン類を単独で用いるか、或いは、ヒダントイン類と有機カルボン酸類とを混合して用いる場合には、有機カルボン酸類の配合量をヒダントイン類の配合量の50重量%以下、好ましくは20重量%以下とすることが特に好適である。

【0055】上記無電解銅めっき液には、更に、アルカリ金属水酸化物を配合することが必要である。アルカリ金属水酸化物としては、入手の容易性、コストなどの点から、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム等を用いることが適当である。アルカリ金属水酸化物は、一種単独又は適宜混合して用いることができる。アルカリ金属水酸化物の配合量は、10～80g/l程度とし、好ましくは30～50g/l程度とする。アルカリ金属水酸化物の配合量が10g/l未満では、無電解銅めっき皮膜の形成が不十分であり、次工程での電気めっきにおいて、低電流密度域のめっきの析出性が悪くなるので好ましくない。一方、アルカリ金属水酸化物の配合量が80g/lを上回ると、濃度の上昇に従って銅の溶解性が低下し、めっき液の安定性が悪くなるので好

ましくない。

【0056】尚、該無電解銅めっき液では、上記した各成分の配合割合の範囲内において、めっき浴のpHが10.0～14.0の範囲、好ましくは11.5～13.5の範囲となるように、使用成分の組み合わせ、具体的な配合割合などを適宜調整することが好ましい。

【0057】上記無電解めっき液には、更に、必要に応じて、安定剤として黄血塩、ロダン塩等を配合できるが、特に、該無電解めっき液は、安定性が非常に良好であるので、安定剤を使用しないか、又は安定剤を使用する場合にも、非常に弱い安定剤であるタンニン酸、ロダニン等を数mg/l程度の少量配合するだけで、良好な安定性を維持できる。

【0058】無電解めっき液による処理工程では、無電解銅めっき液の液温を、20～70℃程度、好ましくは35～50℃程度とし、このめっき液中に被処理物を30秒～20分程度、好ましくは3～5分程度浸漬すればよい。めっき液の液温が20℃未満では無電解めっき皮膜の形成が不十分であり、一方70℃を上回るとめっき液の安定性が低下するので好ましくない。また、めっき液中への浸漬時間が30秒未満では、無電解銅めっき皮膜の形成が不十分であり、一方、20分を上回っても、最適範囲以上の効果が認められず、生産性が低下するので好ましくない。

【0059】この工程により、被処理物である樹脂微粒子の表面に非常に薄い膜厚の導電性皮膜が形成され、この皮膜上に直接電気めっきを行うことが可能となる。この導電性皮膜は、全体が完全に銅のめっき皮膜となったものではなく、皮膜を王水で溶解し、これをICPを用いて分析した結果によれば、表面析出物中には、銅、パラジウム及び錫の存在が確認された。

【0060】本発明の導電性微粒子では、上記した国際公開WO98/33959号公報又は国際公開WO98/45505号公報に記載されている方法に従って導電性皮膜を形成した後、下地めっき皮膜として電気めっき法によって銅めっき皮膜を形成し、ついで、錫系合金めっき皮膜を形成する方法が好ましい。

【0061】又、生産性、コスト、接合信頼性等を考慮した場合には、下地めっき皮膜として銅めっき皮膜を形成し、錫系合金めっき皮膜として錫-銅合金めっき皮膜を形成することが好ましく、これらのめっき皮膜の形成方法として、導電性皮膜を形成した後、下地めっき皮膜と錫-銅合金めっき皮膜をいずれも、電気めっき法によって形成することが好ましい。本発明における最も好ましい態様の一例は、国際公開WO98/33959号公報又は国際公開WO98/45505号公報に記載されている方法に従って導電性皮膜を形成した後、電気めっき法によって銅めっき皮膜を形成し、更に、電気めっき法によって、錫-銅合金めっきを形成する方法である。本発明の導電性微粒子は、ボールグリッドアレイを用い

る実装方法、フリップチップボンディング法等の導電性微粒子を介して半導体の素子、電極を有する基板等を導電性を維持しつつ接合する方法、即ち、導電接合方法において、導電性微粒子として好適に使用し得るものである。

【0062】接合の対象となる素子については、特に限定されず、例えば、半導体チップ等が挙げられる。また、電極基板についても特に限定されず、例えばガラス板、セラミック板、合成樹脂製板等の表面にITO等で電極を形成したものを用いることができる。

【0063】本発明導電性微粒子を用いる導電接合では、上記素子と電極基板との接合部分、2枚以上の電極基板の接合部分等の接合部分が、該導電性微粒子を介して、導電性を維持しつつ接合されればよい。例えば、従来のボールグリッドアレイを用いる実装方法、フリップチップボンディング法等を適用でき、実際の接合方法は、従来の接合方法と同様にして行えば良く、特別な装置を用いることなく、現状の装置を使用可能である。

【0064】接合方法の具体例としては、素子、電極基板等の接合部分にクリームハンダを塗布又は印刷した後、該接合部分に本発明の導電性微粒子を配し、同時に接続相手となる基板等の接合部分にクリームハンダを塗布又は印刷し、接合部分の位置合わせした後、リフロー装置などを用いて加熱処理する方法を挙げることができる。この方法により、本発明の導電性微粒子を介して素子、電極基板等を導電性を維持しつつ接合することができる。この場合に、クリームハンダとしては、環境に対する悪影響を考慮すると、本発明の導電性微粒子の表面に形成する錫系合金と同様に、鉛を含まない錫系合金を用いることが好ましい。

【0065】また、本発明の導電性微粒子の表面に形成される錫系合金めっき皮膜は、それ自体が接合材として機能して、接合時に行われる通常の加熱処理により溶融して十分な接合強度を発揮できる。このため、接続部分にクリームハンダを塗布できない場合においても、本発明の導電性微粒子を用いることによって導電接合が可能である。

【0066】

【発明の効果】本発明の導電性微粒子は、ハンダ濡れ性が良好であって、弾力性に優れた導電性粒子であり、フリップチップボンディング法、ボールグリッドアレイを用いる接合方法等の導電性微粒子を介して接合する方法における導電性粒子として用いる場合に、良好な導電性を有し、接合強度の劣化の少ない、高い信頼性を有する接合が可能となる。しかも、本発明の導電性微粒子上に形成される錫合金めっきは、有害な鉛を含まないために環境に対する悪影響が少なく、しかも比較的安価であり、樹脂微粒子の粒径やめっき皮膜の膜厚を調節することによって、用途に応じた任意の大きさのものを容易に得ることができるという利点もある。

【0067】本発明の導電性微粒子を介して半導体素子、電極を有する基板等の接合部分を接合することにより、良好な導電性を維持し、信頼性に優れた導電接合が可能となり、例えば、高い信頼性を有する高密度実装された配線基板を得ることができる。

【0068】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明を更に詳細に説明する。

実施例1

ポリアクリルとジビニルベンゼンを主成分とする共重合体からなる樹脂微粒子（平均粒径：600 μ m）を基材とし、これをアルカリタイプの脱脂液（商標名：エースクリーンA-220、奥野製薬工業（株）製）を用いて脱脂処理した後、水酸化アルカリ水溶液を用いてアルカリエッチング処理し、塩酸水溶液中で中和処理した後、市販の表面調整剤（商標名：B-200ニュートライザー、奥野製薬工業（株）製）を用いて表面調整を行い、次いで、パラジウム塩及び第一錫塩を含有する無電解めっき用触媒液（商標名：キャタリストC、奥野製薬工業（株）製）を用いて触媒を付与し、硫酸水溶液を用いて活性化処理した。

【0069】次いで、アルカリ性の自己触媒型無電解銅めっき液（商標名：TMP化学銅500A、B、奥野製薬工業（株）製）を用いて、無電解めっき法により厚さ0.1 μ mの銅めっき皮膜からなる導電性皮膜を形成した後、強酸性タイプの錫-銅合金めっき液（商標名：トップフリードSC、奥野製薬工業（株）製）を用いて、電気めっき法により厚さ10 μ mの錫-銅合金めっき皮膜（銅金属量：3重量%）を形成することによって、導電性微粒子を得た。

実施例2

実施例1と同様の樹脂微粒子を基材とし、実施例1と同様にして触媒を付与し、活性化処理を行った。

【0070】その後、アルカリ性の自己触媒型無電解ニッケルめっき液（商標名：化学ニッケルA、B、奥野製薬工業（株）製）を用いて、無電解めっき法により厚さ0.2 μ mのニッケルめっき皮膜からなる導電性皮膜を形成した後、硫酸銅めっき液（商標名：エレカッパー25、奥野製薬工業（株）製）を用いて電気めっき法により厚さ3 μ mの銅めっき皮膜を形成し、次いで、強酸性タイプの錫-銅合金めっき液（商標名：トップフリードSC、奥野製薬工業（株）製）を用いて、電気めっき法により厚さ10 μ mの錫-銅合金めっき皮膜（銅金属量：2重量%）を形成することによって、導電性微粒子を得た。

実施例3

実施例1と同様の樹脂微粒子を基材とし、実施例1と同様にして触媒を付与し、活性化処理を行った。

【0071】その後、アルカリ性の自己触媒型無電解銅めっき液（商標名：TMP化学銅500A、B、奥野製

薬工業（株）製）を用いて、無電解めっき法により厚さ0.5 μ mの銅めっき皮膜からなる導電性皮膜を形成した後、硫酸銅めっき液（商標名：エレカッパー25、奥野製薬工業（株）製）を用いて電気めっき法により厚さ2 μ mの銅めっき皮膜を形成し、次いで、強酸性タイプの錫-銀合金めっき液（商標名：トップフリードSA、奥野製薬工業（株）製）を用いて、電気めっき法により厚さ10 μ mの錫-銀合金めっき皮膜（銀金属量：4重量%）を形成することによって、導電性微粒子を得た。

10 実施例4

実施例1と同様の樹脂微粒子を基材とし、これをアルカリタイプの脱脂液（商標名：CRPクリーナー、奥野製薬工業（株）製）を用いて脱脂処理した後、水酸化アルカリ水溶液を用いてアルカリエッチング処理し、塩酸水溶液中で中和処理した後、市販の表面調整剤（商標名：B-200ニュートライザー、奥野製薬工業（株）製）を用いて表面調整を行なった。

【0072】次いで、塩酸水溶液を用いてブリディップ処理を行い、パラジウム化合物及び第一錫化合物を含有する強酸性コロイド溶液（商標名：CRPキャタリスト、奥野製薬工業（株）製）を用いて触媒を付与した後、銅化合物、糖類、錯化剤及びアルカリ金属水酸化物を含有するアルカリ性の無電解銅めっき液（商標名：CRPセクター、奥野製薬工業（株）製）を用いて導電性皮膜を形成した。

【0073】その後、硫酸銅めっき液（商標名：CRPカッパー、奥野製薬工業（株）製）を用いて電気めっき法により厚さ5 μ mの銅めっき皮膜を形成し、次いで、強酸性タイプの錫-銅合金めっき液（商標名：トップフリードSC、奥野製薬工業（株）製）を用いて、電気めっき法により厚さ10 μ mの錫-銅合金めっき皮膜（銅金属量：1重量%）を形成することによって、導電性微粒子を得た。

実施例5

実施例4と同様の樹脂微粒子を基材とし、実施例4と同様にして銅化合物、糖類、錯化剤及びアルカリ金属水酸化物を含有するアルカリ性の無電解銅めっき液（商標名：CRPセクター、奥野製薬工業（株）製）を用いて導電性皮膜を形成した。

40 【0074】その後、硫酸銅めっき液（商標名：CRPカッパー、奥野製薬工業（株）製）を用いて電気めっき法により厚さ5 μ mの銅めっき皮膜を形成し、次いで、強酸性タイプの錫-ビスマス合金めっき液（商標名：トップフリードSB、奥野製薬工業（株）製）を用いて、電気めっき法により厚さ10 μ mの錫-ビスマス合金めっき皮膜（ビスマス金属量：5重量%）を形成することによって、導電性微粒子を得た。

比較例1

実施例1と同様の樹脂微粒子を基材とし、実施例1と同様にして触媒を付与し、活性化処理を行った。

【0075】その後、アルカリ性の自己触媒型無電解銅めっき液（商標名：TMP化学銅500A、B、奥野製薬工業（株）製）を用いて、無電解めっき法により厚さ0.3μmの銅めっき皮膜からなる導電性皮膜を形成した後、硫酸銅めっき液（商標名：エレカップー25、奥野製薬工業（株）製）を用いて電気めっき法により厚さ10μmの銅めっき皮膜を形成することによって、導電性微粒子を得た。

比較例 2

実施例 1 と同様の樹脂微粒子を基材とし、実施例 1 と同様にして触媒を付与し、活性化処理を行った。

【0076】その後、アルカリ性の自己触媒型無電解ニッケルめっき液（商標名：化学ニッケルA、B、奥野製薬工業（株）製）を用いて、無電解めっき法により厚さ0.3μmのニッケルめっき皮膜からなる導電性皮膜を形成した後、光沢ニッケルめっき液（ワット浴タイプ）（商標名：トップセリーナ73X、奥野製薬工業（株）製）を用いて電気めっき法により厚さ10μmのニッケルめっき皮膜を形成することによって、導電性微粒子を得た。

試験例 1

実施例 1～5 及び比較例 1～2 で得た各導電性微粒子を用いて、下記の方法で2枚のテスト用基板を接合して、接合強度と接合信頼性を評価した。

【0077】まず、電極を有するテスト基板の電極部にクリームハンダ（市販のSn-Bi-Ag系の鉛フリークリームハンダ）を塗布し、このハンダ上に導電性微粒

子を配した後、電極部にクリームハンダを塗布した基板を重ね合わせ、リフロー装置を用いて250℃で加熱することによって、導電性微粒子を介して、2枚の基板を接合した。接合強度と接合信頼性の試験方法は、次の通りである。

*接合強度：オートグラフ（島津製作所製）を用いて、接合後の基板を垂直方向に引き剥がす方法によって接合強度を測定した。

*接合信頼性

10 接合後の基板について、-40℃/120℃の冷熱サイクル試験を1000サイクル行い、冷熱サイクル試験の前後における回路の抵抗値を測定した。

接合強度の試験結果では、実施例 1～5 の各導電性微粒子を介して接合した基板は、実装時に必要な十分な強度を示したのに対して、比較例 1 及び 2 の各導電性微粒子を介して結合した基板は、実施例 1～5 の各導電性微粒子を介して接合した基板と比較して40%以下の接合強度であり、接合不良が認められた。

20 【0078】また、接合信頼性の試験結果では、実施例 1～5 の各導電性微粒子を介して接合した基板は、冷熱サイクル試験後においても、試験前とほぼ同様の回路抵抗であった。一方、比較例 1 及び 2 の各導電性微粒子を介して接合した基板は、冷熱サイクル試験前においても実施例 1～5 の各導電性微粒子を介して接合した基板と比べて回路抵抗が大きく十分な導電特性が得られなかったが、更に、冷熱サイクル試験後には、抵抗変化率が60%以上になり、著しい導電特性の低下が認められた。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4K022 AA13 AA15 AA16 AA18 AA23
AA24 AA26 AA35 AA42 BA01
BA08 BA14 BA21 BA25 BA28
BA32 CA06 CA07 CA18 CA19
CA21 CA28 DA01 DB01
4K024 AA03 AA09 AA21 AB15 AB17
BA12 BB11 BC08 GA16
4K044 AA16 AB01 BA01 BA06 BA08
BA10 BB02 BC14 CA12 CA13
CA16 CA18
5G307 AA02 AA07

THIS PAGE BLANK (USPTO)